

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-210857

(43)Date of publication of application : 03.08.2001

(51)Int.Cl.

H01L 31/10  
C09B 23/00  
G01J 1/50  
G01J 3/02  
H01L 31/02

(21)Application number : 2000-020677

(71)Applicant : FUJII PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.2000

(72)Inventor : OKAZAKI MASAHI

## (54) OPTICAL SENSOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical sensor which can detect a fluorescence emitted from a sample using two photon pigments without being influenced by an energized light.

SOLUTION: This optical sensor senses an emitted light from two photon absorbing pigments, and it is sensitized spectrally.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-210857

(P2001-210857A)

(43) 公開日 平成13年8月3日(2001.8.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	国際分類	F I	キーワード(参考)
H 0 1 L 31/10		C 0 9 B 23/00	L 2 G 0 2 0
C 0 9 B 23/00		C 0 1 J 1/50	2 G 0 6 6
G 0 1 J 1/50		3/02	S 4 H 0 6 6
3/02		H 0 1 L 31/10	A 5 F 0 4 9
H 0 1 L 31/02		31/02	Z 5 F 0 8 8
		特許請求 未請求 請求項の数 8	〇 L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-20677(P2000-20677)

(22) 出願日 平成12年1月28日(2000.1.28)

(71) 出願人 090093801

富士写真フイルム株式会社

神奈川県相模原市戸沼210番地

(72) 発明者 岡崎 正樹

神奈川県相模原市戸沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(73) 代理人 10010667

弁護士 小栗 昌平 (特 6 名)

最終頁に続く

(54) 発明の名称 光センサー

(57) 要約

【課題】 2光子色素を用いた試料からの蛍光を、励起光の影響無く検出可能にする光センサーを提供すること。

【解決手段】 2光子吸収色素に由来する発光を感知する分光増感された光センサー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2光子吸収色素に由来する発光を検知する分光増感された光センサー。

【請求項2】 前記2光子吸収色素の励起光には実質的に感知しない請求項1記載の光センサー。

【請求項3】 前記2光子吸収色素が、少なくとも700nmから900nmの波長の光を吸収し得る請求項1または2に記載の光センサー。

【請求項4】 前記光センサーが分光増感された無機半導体を含有する請求項1～3のいずれかに記載の光センサー。

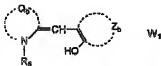
【請求項5】 無機半導体が二酸化チタンである請求項4記載の光センサー。

【請求項6】 650nmより長波長には実質的には分光感度を有さない請求項1～5のいずれかに記載の光センサー。

【請求項7】 分光増感剤がメチン色素である請求項1～6のいずれかに記載の光センサー。

【請求項8】 分光増感剤が一層式(I)で表される請求項1～7のいずれかに記載の光センサー。

## 【化1】



【式中、 $Q_6$ は5員または6員の含窒素ヘテロ環を完成するために必要な原子団を表し、 $Q_6$ は縮環していても置換基を有していてもよい。 $Z_6$ は炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子および水素原子から選ばれる原子により構成された、3ないし9員環を完成するために必要な原子団を表す。 $R_6$ は置換基を表し、 $W_1$ は電荷を中和させるのに必要な場合の付イオンを表す。】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光センサーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】光を定量的に測定する方法としては、光電変換素子タイプの光センサーを用いられることが多い。光電変換素子タイプの光センサーとしてはSi系素子が用いられることが多いが、該Si系素子の場合には、例えば結晶の場合、紫外光域、可視光域、赤外光域のみのセンサーとして用いる場合には、適当なフィルターを用いることも必要である。最近、2光子吸収色素と呼ばれる化合物に関心が持たれ始めている。例えば、M. Albo ta 他、Science 281 1653(1998)、B. H. Cumpton 他、Nature 398 51(1999)、J. M. Baur 他、Chem. Mater. 1999 11 2899 等を参照できる。

【0003】2光子吸収色素においては、同時に2個の光子を吸収することにより、通常条件では発生し得ない色素の励起状態を形成することが可能になる。例えば、通常400nmの光が必要な場合に、800nmの光で可能になることになる。このためには、サブミクロン程度に絞られたレーザー光等の高密度の光源を必要とする。このことは、3次元的に特定の位置のみを光照射の対象とすることを可能にし、マイクロソングラフィーに有用であるばかりでなく、該色素が蛍光を発する場合、生体試料等の特定部位に該色素を含ませることにより、その3次元的な状態の観察を可能にもする。

【0004】生体試料等の状態を観察する場合、従来のSi系センサーでは強い励起光の影響をなくするには、フィルターを用いても十分とは言えない。例えば、励起光領域には分光感度が無く、蛍光領域のみ分光感度を有する光電変換素子を用いることが可能であれば、上記問題は解決する。分光増感された光電変換素子としては、R. O' Regan, M. Graetzel 著、Nature, 353 737 (1991)が知られている。しかし、ここに記載されている色素では分光感度域が広く上記目的には合致しない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は2光子吸収色素を用いた試料からの発光を、励起光の影響無く検出可能にする光センサーを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、下記により本発明の目的が達成できることを見出した。

(1) 2光子吸収色素に由来する発光を検知する分光増感された光センサー。

(2) 前記2光子吸収色素の励起光には実質的に感知しない上記(1)記載の光センサー。

(3) 前記2光子吸収色素が、少なくとも700nmから900nmの波長の光を吸収し得る(1)または

(2)に記載の光センサー。

(4) 前記光センサーが分光増感された無機半導体を含有する(1)～(3)のいずれかに記載の光センサー。

(5) 無機半導体が二酸化チタンである(4)記載の光センサー。

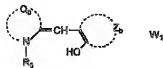
(6) 650nmより長波長には実質的には分光感度を有さない(1)～(5)のいずれかに記載の光センサー。

(7) 分光増感剤がメチン色素である(1)～(6)のいずれかに記載の光センサー。

(8) 分光増感剤が一層式(I)で表される(1)～(7)のいずれかに記載の光センサー。

## 【0007】

## 【化2】



【0008】【式中、 $Q_5$ は5員または6員の含窒素ヘテロ環を完成するために必要な原子団を表し、 $Q_6$ は縮環していても置換基を有してもよい、 $Z_6$ は炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子および水素原子から選ばれる原子により構成された、3ないし9員環を完成するために必要な原子団を表す、 $R_5$ は置換基を表し、 $W_1$ は電荷を中和させるに必要な場合の対イオンを表す、】

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に必要な構成要素のひとつである2光子吸収色素については、前述の文献に詳しく記載されており、それらに記載の色素を用いることができる。

【0010】本発明の第二の要件である、特定の波長の光を感知する光センサーの例としては、分光増感された無機半導体からなる光電変換素子が挙げられ、本発明にとって特に好ましい。

【0011】以下、本発明の光センサーとして特に好ましい分光増感された無機半導体からなる光電変換素子について詳細に説明する。

【0012】本発明において分光増感した光電変換素子は導電性支持体、導電性支持体上に設置される色素等の増感剤により増感した半導体膜（感光層）、電荷移動層および対極からなる、感光層は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい、感光層に入射した光は色素等を励起する。励起された色素等はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素等から半導体微粒子の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体に到達する。この時、色素等の分子は酸化体となっている。導電性支持体上の電子は外部回路で仕事をしながら対極および電荷移動層を経て色素等の酸化体に戻り、色素等が再生する。半導体膜はこの色素の負電として働く。なお、本発明ではそれぞれの層の境界において（例えば、導電性支持体の導電層と感光層の境界、感光層と電荷移動層の境界、電荷移動層と対極の境界など）、各層の構成成分同士が相互に拡散して混合していてもよい。

【0013】(A) 導電性支持体

導電性支持体は、(1)導電層の単層、または(2)導電層および基板の2層からなる。強度や密封性が十分に保たれるような導電層を使用すれば、基板は必ずしも必要でない。

【0014】(1)の場合、導電層として金属のように十分な強度が得られ、かつ導電性があるものを用いる。

【0015】(2)の場合、感光層側に導電層を含む導電層を有する基板を使用することができる。好ましい導

電層としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）が挙げられる。導電層の厚さは0.02～10μm程度が好ましい。

【0016】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲は100Ω/□以下であり、さらに好ましくは40Ω/□以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常0.1Ω/□程度である。

【0017】導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であるのが好ましく、70%以上が特に好ましい。

【0018】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布または蒸着等により形成したものが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰バレットガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオクタクチックポリスチレン（SPS）、ポリフエニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（Par）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、プロム化フェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチックの支持体1μm当たり0.01～100gとするのが好ましい。

【0019】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのも好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケルの金属が好ましく、特にアルミニウムおよび銅が好ましい。金属リードは透明基板上に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーピングした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板上に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置するのも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は好ましくは10%以内、より好ましくは～5%とする。

【0020】(B) 感光層

感光層において、半導体はいわゆる感光性として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体はこの電子を受け取り、伝送する役割を担

う。本発明で用いる半導体は光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

#### 【0021】(1) 半導体

半導体としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲニド（例えば硫化物、硒化物、テルル化物等）、またはペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等）等を使用することができ、

【0022】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タンダステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルの硫化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウムヒ素または銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0023】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、 $Si$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $ZnO$ 、 $Hb_2O_6$ 、 $CdS$ 、 $ZnS$ 、 $PbS$ 、 $Bi_2S_3$ 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ 、 $GaP$ 、 $InP$ 、 $GaAs$ 、 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ 等であり、より好ましくは $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $Hb_2O_6$ 、 $CdS$ 、 $PbS$ 、 $CdSe$ 、 $InP$ 、 $GaAs$ 、 $CuInS_2$ または $CuInSe_2$ であり、特に好ましくは $TiO_2$ または $Hb_2O_6$ であり、最も好ましくは $TiO_2$ である。

【0024】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよい。変換効率の観点からは単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーバッキングタイム等の観点からは多結晶が好ましく、半導体微粒子からなる多孔質膜が特に好ましい。

【0025】半導体微粒子の粒径は一般に $nm \sim \mu m$ のオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は $5 \sim 200nm$ であるのが好ましく、 $8 \sim 100nm$ がより好ましい。また分散液中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径は $0.01 \sim 100 \mu m$ が好ましい。

【0026】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは $5nm$ 以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させるが目的で、粒径の大きな、例えば $300nm$ 程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0027】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾル-ゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）、技術情報協会の「ゾル-ゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のゾル-ゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゾル-ゲル法による単分散粒子の合成とサイ

ズ形微細化」、また、第35巻、第9号、1012~1018頁（1996年）に記載のゾル-ゲル法が好ましい。またDaanusa社が開発した硫化物を酸水溶液中で高温加水分解により硫化物を作製する方法も好ましい。

【0028】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾル-ゲル法、ゾル-ゲル法、硫化物の酸水溶液中での高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野孝の「酸化チタン 物性」と用技術」技術出版（1997年）に記載の硫酸および塩素法を用いることもできる。さらにゾル-ゲル法として、バーブらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティ、第80巻、第12号、3157~3171頁（1997年）に記載の方法や、バーンザイらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419~2425頁に記載の方法も好ましい。

#### 【0029】(2) 半導体微粒子層

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾル-ゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の基酸化、半導体微粒子溶液の物性、導電性支持体の親水性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的有效である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法が代表的である。

【0030】半導体微粒子の分散液を作製する方法としては、前述のゾル-ゲル法の他に、乳剤で置き換える方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、あるいは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させる方法等が挙げられる。

【0031】分散媒としては、水または各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が挙げられる。分散の際、必要に応じて例えばポリエチレングリコールのようなポリマー、界面活性剤、酸、またはキレート剤等を分散助剤として用いてもよい。ポリエチレングリコールの分子量を減らすことで、膜が外にくい膜を形成したり、分散液の粘度が調節可能となるので、ポリエチレングリコールを添加することは好ましい。

【0032】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メーキング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメーキングを同一部分にできるものとして、特公第38-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーチン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。湿式印刷法としては、凸版、オフセットおよびグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0033】半導体微粒子の分散液の粘度は半導体微粒子

子の離解や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。高粘度液（例えば0.01~500Poise）ではエクストルージョン法、キャスト法、スクリーン印刷法等が好ましい。また低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法またはスピン法が好ましく、均一な膜にすることが可能である。なおある程度の塗布量があれば低粘度液の場合でもエクストルージョン法による塗布は可能である。このように塗布液の粘度、塗布量、支持体、塗布速度等に応じて、適宜塗布方法を選択すればよい。

【0034】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（あるいは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもある。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布するだけでなく、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0035】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなると単位投影面積当たりの阻特性素量が増えるため、光の透過率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1~100 $\mu\text{m}$ であり、0.5~30 $\mu\text{m}$ がさらに好ましく、1~25 $\mu\text{m}$ がより好ましい。半導体微粒子の支持体1 $\text{cm}^2$ 当たり塗布量は0.5~400 $\text{mg}$ が好ましく、1~100 $\text{mg}$ がより好ましい。

【0036】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後に半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱処理の範囲は40℃以上70℃以下であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。また加熱時間は10分~10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。またコストの観点からでもできる限り低温であるのが好ましい。低温化は、先に述べた5 $\text{nm}$ 以下の小さい半導体微粒子の併用や並列の存在下での加熱処理等により可能となる。

【0037】加熱処理後半導体微粒子の表面積を増大せたり、半導体微粒子近傍の粘度を高め、色素から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理や三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0038】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるとして表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面

積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが望ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

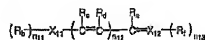
#### 【0039】(3) 増感色素

増感層に使用する色素は、広い吸収域（たとえば青色~近赤外光）を有しない、いわゆる分光増感可能な色素である。2光子吸収色素の種類（すなわちその励起波長と発光波長）にも依存するが、分光増感色素は、励起波長に実質的に感度を有する、発光波長に選択的な感度を有するものが好ましい。特定波長領域、特に650 $\text{nm}$ 以下に分光感度を賦与可能な色素が好ましく、特にメチン色素が好ましい。こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基（interlocking group）を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、OOR基、OR基、SO<sub>2</sub>R基、シアノ基、-P(O)(OR)<sub>2</sub>基、-P(O)(OR)<sub>2</sub>基、またはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよび $\alpha$ -ケトエノレートのような $\pi$ 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもOR基、-P(O)(OR)<sub>2</sub>基、-P(O)(OR)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよい。また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン基がスクアリウム環やクロニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0040】本発明に使用する色素がメチン色素である場合、以下で説明する式(II)、式(III)、式(IV)または式(V)で表される色素が好ましい。

#### 【0041】

##### 【化3】



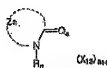
【0042】式中、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は各々水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、R<sub>3</sub>~R<sub>4</sub>は各々水素原子または置換基を表す。R<sub>3</sub>~R<sub>4</sub>は互いに結合して環を形成してもよい。X<sub>11</sub>およびX<sub>12</sub>は各々酸素、硫黄、セレン、テルルを表す。n<sub>11</sub>およびn<sub>13</sub>は各々0~2の整数を表し、n<sub>12</sub>は1~6の整数を表す。式(II)で表される化合物は分子全体の電荷に応じて対イオンを有してもよい。

【0043】上記におけるアルキル基、アリール基、複素環基は、置換基を有していてもよい。アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、アリール基、複素環基は、単環でも、多環（縮合環、環集合）であってもよい。またR<sub>3</sub>~R<sub>4</sub>によって形成される環は、置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。

#### 【0044】

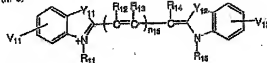
##### 【化4】

(式10)

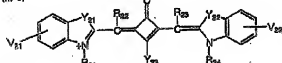


【0045】式中、 $Z_n$ は含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表す。 $R_{11}$ はアルキル基またはアリール基である。 $Q_n$ は式(III)で表される化合物がメチン色素を形成するのに必要なメチン基またはポリメチン基を表す。 $X_{11}$ は電荷均衡対イオンを表し、 $n_{11}$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。

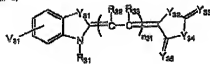
(III-a)



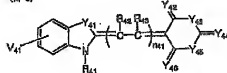
(III-b)



(III-c)



(III-d)



【0049】式(III-a)～(III-d)中、 $R_{11} \sim R_{15}$ 、 $R_{21} \sim R_{25}$ 、 $R_{31} \sim R_{35}$ 、および $R_{41} \sim R_{45}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{21}$ 、 $Y_{22}$ 、 $Y_{31} \sim Y_{35}$ 、および $Y_{41} \sim Y_{45}$ はそれぞれ独立に酸素、硫黄、セレン、テルル、 $-CR_{16}R_{17}-$ 、または $-NR_{18}-$ を表す。 $R_{16} \sim R_{19}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。 $Y_{13}$ は $O^-$ 、 $S^-$ 、 $Se^-$ 、 $Te^-$ 、または $-NR_{18}$ を表す。

【0050】 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ 、 $V_{21}$ 、 $V_{22}$ 、 $V_{31}$ 、および $V_{41}$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 $n_{16}$ 、 $n_{21}$ および $n_{41}$ はそれぞれ独立に1～6の数値を表す。式(III-a)～(III-d)で表される化合物は、分子全体の電荷に応じて対イオンを有していてもよい。

【0051】上記におけるアルキル基、アリール基、複

す。

【0046】上記の $Z_n$ で形成される含窒素複素環は置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。また、アルキル基、アリール基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、アリール基は単環であっても多環(縮合環、環集合)であってもよい。

【0047】式(III)で表される色素は、下記式(III-a)～(III-d)で表される色素であることが好ましい。

【0048】

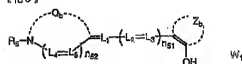
【化5】

素環基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、アリール基、複素環基は単環であっても多環(縮合環、環集合)であってもよい。

【0052】以上のようなポリメチン色素の具体例は、Okawara, T., Kikao, T., Hirasima, N., Matuoka著Organic Colorants (Elsevier)等に詳しく記載されている。

【0053】

【化6】



【0054】式(IV)中、 $Q_6$ は5員または6員の含窒

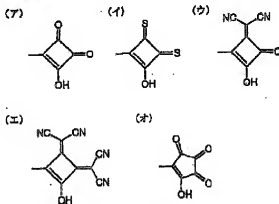
素ヘテロ環を完成するために必要な原子団を表し、 $Q_0$ は縮環していてもよく、また置換基を有していてもよい。 $Q_0$ で完成されるヘテロ環の好ましい例としては、ベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、ベンゾセレンアゾール核、ベンゾテルラゾール核、2-キノリン核、4-キノリン核、ベンゾイミダゾール核、チアゾリン核、インドレニン核、オキサジアゾール核、チアゾール核、イミダゾール核が挙げられるが、さらに好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、ベンゾイミダゾール核、ベンゾセレンアゾール核、2-キノリン核、4-キノリン核、インドレニン核であり、特に好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、2-キノリン核、4-キノリン核、インドレニン核である。環上の置換基としては、カルボン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、ハロゲン原子 (F, Cl, Br, I)、シアノ基、アルコキシ基 (メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシなど)、アリールオキシ基 (フェノキシなど)、

アルキル基 (メチル、エチル、シクロプロピル、シクロヘキシル、トリフルオロメチル、メトキシエチル、アリル、ベンジルなど)、アルキルチオ基 (メチルチオ、エチルチオなど)、アルケニル基 (ビニル、1-プロペニルなど)、アリール基 (フェニル、ナフチル、フェニル、チエニル、トルイル、クロロフェニルなど) などが挙げられる。

【0055】 $Z_n$ は炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子および水素原子から選ばれる原子により構成された、3ないし9員環を完成するために必要な原子団を表す。 $Z_n$ によって完成される環として好ましくは4ないし6個の炭素によって骨格が形成される環であり、より好ましくは以下の(ア)~(オ)で表されるものであり、最も好ましくは(ア)である。

【0056】

【化7】



【0057】 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ および $L_5$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいメチン基を表す。置換基としては、置換または無置換のアルキル基 (好ましくは炭素原子数1ないし12、さらに好ましくは1ないし7のものであり、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、2-カルボキシエチル、ベンジルなど)、置換または無置換のアリール基 (好ましくは炭素原子数6ないし10、さらに好ましくは6ないし8のものであり、例えば、フェニル、トルイル、クロロフェニル、*o*-カルボキシフェニル)、複素環基 (例えば、ピリジル、チエニル、フラニル、ピリジル、バルビツール環)、ハロゲン原子 (例えば、塩素、臭素)、アルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ)、アミノ基 (好ましくは炭素原子数1ないし12、さらに好ましくは6ないし12のものであり、例えば、ジフェニルアミノ、メチルフェニルアミノ、4-アセチルピペラジン-1-イル)、オキシ基などが挙げられる。これらのメチン基上の置換基は互いに連結してシクロペンテン環、シクロヘキセン環、スクアリウム環な

どの環を形成してもよく、あるいは助色団と環を形成することもできる。

【0058】 $n_0$ は0から4までの整数を表し、好ましくは0から3である。 $n_0$ は0または1である。

【0059】 $R_4$ は置換基を表す。置換基として好ましくは置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい脂肪族基であり、芳香族基の炭素原子数は好ましくは1ないし16、さらに好ましくは5ないし6である。脂肪族基の炭素原子数は好ましくは1ないし10、さらに好ましくは1ないし6である。無置換の脂肪族基および芳香族基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0060】 $W_1$ は電荷を中和させるのに対イオンが必要の場合の対イオンを表す。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を持つかどうかは、その助色団および置換基に依存する。置換基が解離性基を有する場合、解離して負電荷を持つものと異く、この場合にも分子全体の電荷は $W_1$ によって中和され



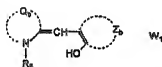
る。典型的な陽イオンは無機または有機のアンモニウムイオン（例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ビリジニウムイオン）およびリカリ金属イオンであり、一方、陰イオンは具体的に無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、例えば、ハロゲン陰イオン、（例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン）、置換アールスルホン酸イオン（例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン）、アールスルホン酸イオン（例えば、1, 3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2, 6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えば、メチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオアン酸イオン、過硫酸イオン、テトラフルオロボロ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。

【0061】さらに電荷均衡対イオンとしてイオン性ポリマーあるいは、色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよい。金属錯イオン（例えば、ビスベンゼン-1, 2-ジチオラニッケル(III)）も可能である。

【0062】式 (IV) で表される色素の中でも、特に好ましくは式 (I) で表される化合物である。

【0063】

【化8】

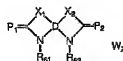


【0064】式 (I) 中、各記号の意味は、式 (IV) と同じである。

【0065】

【化9】

式 (V)



【0066】式 (V) においてDは少なくとも4官能以上の芳香族基を示し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>はそれぞれ独立に硫黄原子、セレン原子、CR<sub>99</sub>R<sub>99</sub>またはCR<sub>99</sub>=CR<sub>99</sub>を表す。ここでR<sub>99</sub>-R<sub>99</sub>はそれぞれ水素原子またはアルキル基である。R<sub>91</sub>、R<sub>92</sub>はそれぞれアルキル基または芳香族基であり、P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>はそれぞれ独立にポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を表す。W<sub>2</sub>は電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを示す。

【0067】式 (V) 中、Dは少なくとも四官能以上の芳香族基を示す。このような芳香族基の例としては、こ

れらの基が誘導される芳香族炭化水素としてベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンなどが挙げられ、芳香族ヘテロ環としてはアントラキノ、カルバゾール、ビリジン、キノリン、チオフエン、フラン、キサンテン、チアントレンなどが挙げられ、これらは置換部分以外に置換基を有していても良い。Dで表される芳香族基として好ましくは芳香族炭化水素の誘導基であり、さらに好ましくはベンゼンまたはナフタレンの誘導基である。

【0068】X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は、好ましくは硫黄原子またはCR<sub>99</sub>R<sub>99</sub>であり、最も好ましくはCR<sub>99</sub>R<sub>99</sub>である。

【0069】P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>はそれぞれ独立にポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を表す。P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>により、いかなるメチン色素を形成することも可能であるが、好ましくはシアニン色素、メロシアン色素、ログシアニン色素、3核メロシアン色素、アロホラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。この際、シアニン色素には色素を形成するメチン鎖上の置換基がスクアリウム環やクロコニウム環を形成したのも含んでいる。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Hamer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ、アンド・リレイティッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スベシヤル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」, 第18巻、第14節、第482から515頁などに記載されている。シアニン色素、メロシアン色素、ログシアニン色素の式は、米国特許第5, 340, 694号第21、22頁の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているものが好ましい。また、P<sub>1</sub>およびP<sub>2</sub>によって形成されるポリメチン色素の少なくともいずれか一方のメチン鎖部分にスクアリウム環を有するものが好ましく、両方に有するものがさらに好ましい。

【0070】R<sub>91</sub>、R<sub>92</sub>は芳香族基または脂肪族基であり、これらは置換基を有していてもよい。芳香族基の炭素原子数は好ましくは5ないし16、さらに好ましくは5ないし6である。脂肪族基の炭素原子数は好ましくは1ないし10、さらに好ましくは1ないし6である。無置換の脂肪族基、芳香族基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0071】式 (V) はR<sub>91</sub>、R<sub>92</sub>、P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>のうち少なくともひとつに酸性基を有することが好ましい。ここで酸性基とは、解離性のプロトンを有する置換基であり、例としてはカルボン酸、ホスホン酸、スルホン酸、

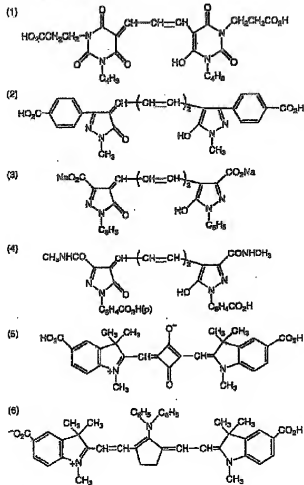
ホウ酸などが挙げられ、好ましくはカルボン酸である。  
またこのような酸性基はプロトンを放出して解離した形  
を採っていても良い。W<sub>2</sub>は式(IV)のW<sub>1</sub>と同族であ  
る。

【0072】以下に式(II)～(V)で表されるポリメ

チン色素の好ましい異体例を示すが、本発明はこれらに  
限定されるものではない。

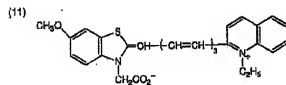
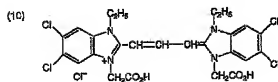
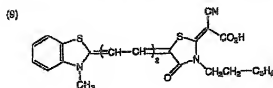
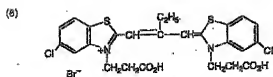
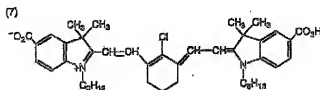
【0073】

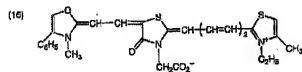
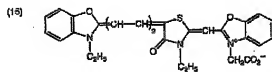
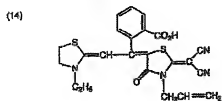
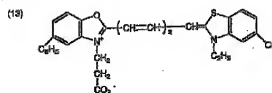
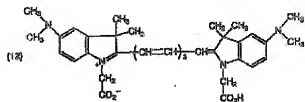
【化10】



【0074】

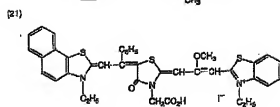
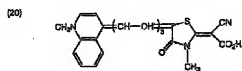
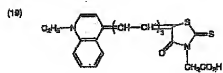
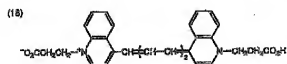
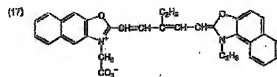
【化11】





[0076]

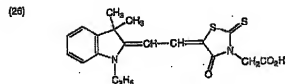
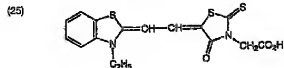
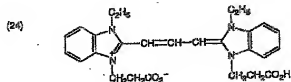
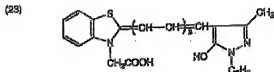
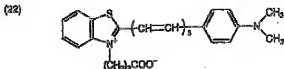
【化13】



[0077]

[化14]

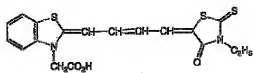
(註3) 101-210857 (P2001-210857A)



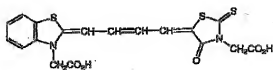
[0078]

【化15】

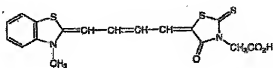
(27)



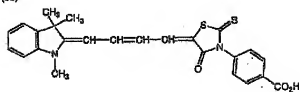
(28)



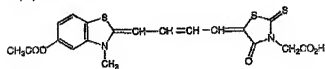
(29)



(30)

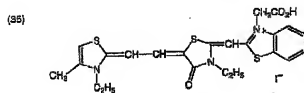
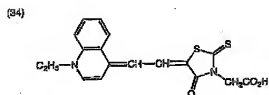
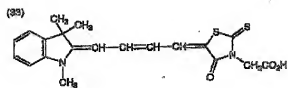
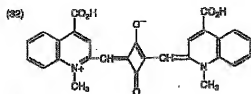


(31)



【0079】

【化16】



{0080}

{化17}



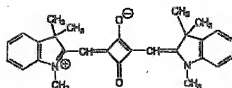
(卷6) 101-210857 (P2001-210857A)



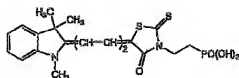
[0081]

【化18】

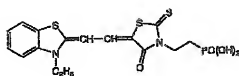
(40)



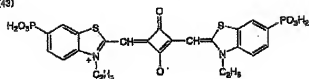
(41)



(42)

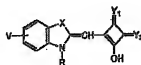


(43)



【0082】

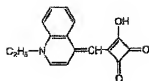
【化19】



番号	X	Y	R	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
S-1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4, 5-ベンゾ	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	O	O
S-2	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	O	O
S-3	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4, 5-ベンゾ	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	S
S-4	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4, 5-ベンゾ	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(CN) <sub>2</sub>	O
S-5	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4, 5-ベンゾ	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(CN) <sub>2</sub>	C(CN) <sub>2</sub>
S-6	S	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	O
S-7	S	5, 6-ベンゾ	CH <sub>3</sub>	O	O
S-8	O	H	CH <sub>3</sub>	O	O
S-9	Se	H	CH <sub>3</sub>	O	O
S-10	NO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O	O
S-11	-CH=CH-	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	O

【0083】

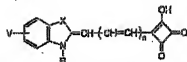
【化20】



【0084】

【化21】

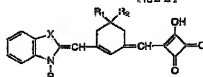
(S-12)



色料	X	Y	R	n
S-13	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1
S-14	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4, 6-ベンゾ	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1
S-15	S	H	CH <sub>3</sub>	2
S-16	S	5, 6-ベンゾ	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3
S-17	S	5, 6-ベンゾ	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4
S-18	O	H	CH <sub>3</sub>	1

【0085】

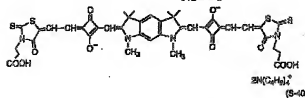
【化22】



色料	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R
S-19	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
S-20	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
S-21	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH
S-22	O	Ph	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

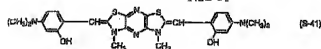
【0086】

【化23】



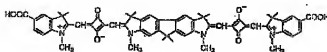
【0087】

【化24】



【0088】

【化25】



(5-42)

## 【0089】(4) 半導体微粒子への色素の吸着

半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。なお浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249700号に記載されているように加熱還流で行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。溶媒は、色素の溶解性に応じて適宜選択できる。例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオンニトリル、3-メトキシプロピオンニトリル等)、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素(ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミド類(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサリジノン、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類(アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等)、炭化水素(ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等)やこれらの混合溶媒等が挙げられる。

【0090】色素の溶液の粘度についても、半導体微粒子層の形成時と同様に、高粘度液(例えば、0.01~500Poise)ではエクストルージョン法の他に各種印刷法が適当であり、また低粘度液(例えば、0.1Poise以下)ではスライドホッパー法、ワイヤバー法またはスピン法が適当であり、いずれも均一な膜を有することが可能である。

【0091】このように色素の塗布液の粘度、塗布量、導電性支持体、塗布速度等に応じて、適宜色素の吸着方法を選択すればよい。塗布後の色素吸着に要する時間は、量産化を考えた場合、なるべく短い方がよい。

【0092】未吸着の色素の存在は素子性能の外乱になるため、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。また色素の吸着量を増大させるため、吸着後に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒

子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに40~80°Cの間で素早く色素を吸着させるのが好ましい。

【0093】色素の全使用量は、導電性支持体の単位表面積(1m<sup>2</sup>)当たり0.01~100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01~1mmolであるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。

【0094】会合のような色素同士の間相互作用を低減する目的で、無色の化合物を半導体微粒子に共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物(例えばノドキシコール酸)等が挙げられる。また紫外線吸収剤を用いることもできる。

【0095】余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ホリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0096】(C) 電荷移動層  
電荷移動層は色素の酸化体(電子を補充する状態を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、①イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液(電解液)、酸化還元対の溶液をポリマーマトリックスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する溶媒電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかわかる電荷輸送材料のほかに、②固体中のキャリア移動が電気伝導にかかわる材料として、電荷輸送材料や正孔(ホール)輸送材料、を用いることもできる。これらは、併用することができる。

【0097】(1) 電解質  
電荷移動層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はI<sub>2</sub>とヨウ化物の組み合わせ(ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨウ化ド、リジニウムヨウ化ド、イミダゾリウムヨウ化ドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など)、Br<sub>2</sub>と臭化物の組み合わせ(臭化物としてはL

IBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr<sub>2</sub>などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ビリジウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩などのほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセニ-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化トリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノン-キノンをを用いることができる。この中でもI<sub>2</sub>とLiイオンビリジニウムヨウゲイド、イミダゾリウムヨウゲイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が本発明では好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。また、電解質はEP-71828号、WO95/18456号、J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 10, 3099 (1996)、Ioorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178等に記載された溶液で溶融状態の塩(溶融塩)を使用することもできる。溶融塩を電解質として使用する場合、電解質は使用しなくても構わない。

【0098】好ましい電解質濃度は0.1M以上1.5M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上1.0M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0099】本発明で電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリア濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)などのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノン(NMO)などの複素環化合物、ジオキサソ、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン(DME)などのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリアロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル(AN)、グルタロニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ペンタニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、スルフォランなど非プロトン性物質、水などを用いることができる。

【0100】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12) 3157-3171 (1997)に記載されているようなter-ブチルビジニウム、2-ビビニウム、2,6-ルチニウム等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05%以上2%以下で

ある。

【0101】本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化される場合は、“Polymer Electrolyte Reviews-1および2”(J. R. MacCallum and C. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCES)に記載された化合物を使用することができる。特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合は、J. Chem. Soc., Japan, Ind. C. Chem. Sec., 46779 (1943)、J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996)、Chem. Lett., 1996, 885、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 5451に記載されている化合物を使用することができる。好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0102】ゲル電解質を多官能モノマー類の重合によって形成する場合、多官能モノマー類、重合開始剤、電解質、溶媒から溶液を調整し、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法などの方法により色素を担持した電極上にゾル状の電解質層を形成し、その後ジカル重合することによってゲル化させる方法が好ましい。多官能性モノマーはエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物であることが好ましく、例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートが好ましい例として挙げられる。ゲル電解質を構成するモノマー類はこの他に単官能モノマーを含んでいてもよく、アクリル酸または $\alpha$ -アルキルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)類から誘導されるエステル類もしくはアミド類(例えば、N-iso-プロピルアクリルアミド、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムブロマイド、メチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなど)、ビニルエステル類(例えば酢酸ビニル)、マレイン酸またはフマル酸から誘導されるエステル類(例えばマレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなど)、マレイン酸、フマル酸、p-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジェン類(例えばダブジエン、シクロペンタジエン、イソペンレン)、芳香族ビ

ニル化合物(例えばスチレン、p-クロルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム)、含窒素複素環を有するビニル化合物、4級アンモニウム塩を有するビニル化合物、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンフルオリド、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類(例えばメチルビニルエーテル)、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、N-フェニルメチルアミド等を好ましく使用することができる。モノマー全量に占める多官能性モノマーの好ましい質量組成範囲は0.5質量%以上70質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0質量%以上50質量%以下である。

[0103] 上述のモノマーは、大津隆行・木下雅保共著;高分子合成の実験法(化学同人)や大津隆行;講座重合反応論1ラジカル重合(1)(化学同人)に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合によって重合することができる。本発明で使用するゲル電解質用モノマーは、加熱光、電圧、または電気化学的にラジカル重合することができるが、特に加熱によってラジカル重合させることが好ましい。架橋高分子が加熱により形成される場合には好ましく使用される重合開始剤は、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルプロピオニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート)などのアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシドなどの過酸化物系開始剤等である。重合開始剤の好ましい添加量はモノマー総量に對し0.01質量%以上2.0質量%以下であり、さらに好ましくは0.1質量%以上1.0質量%以下である。ゲル電解質に占めるモノマー類の質量組成範囲は0.5質量%以上70質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0質量%以上50質量%以下である。また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、含窒素複素環(例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなど)である。

[0104] (2) 正孔輸送材料

本発明では、電解質の替わりに有機または無機あるいはその両者を組み合わせた正孔輸送材料を使用することができる。

[0105] 本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェ

ニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(J. Hagen et al., Synthetic Metal 89(1997)215-220)、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N'-ジ-*p*-メチルフェニル)アミン 9, 9'-スビロビフルオレン(Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585および4057/10617)、1, 1'-ビス(4-(ジ-*p*-トリル)フェニル)フェニルシクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス([N-1-ナフチル]-*p*-フェニル)アミン)ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の結合芳香族が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平9-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号、特開平4-308688号公報)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号)、 $\alpha, \alpha, \alpha'$ -テトラメチル- $\alpha, \alpha'$ -ビス(4-ジ-*p*-トリル)アミノフェニル)-*p*-キレン(特開平3-269084号公報)、*p*-フェニレンジアミン誘導体、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-123771号公報)、ビニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-39455号公報)、ビスジビリルアミノビフェニル(特開平5-320534号公報)、N, N, N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキシゲン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号)、ジアミノフェニルエナントリジン誘導体(特開平7-25274号)等々に示される芳香族アミン類を好ましく用いることができる。また、 $\alpha$ -オクタルチオフェンおよび $\alpha, \omega$ -ジヘキシル- $\alpha$ -オクタルチオフェン(Adv. Mater. 1997, 9, 10, 7, p257)、ヘキサデシルデシチオフェン(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307)、2, 8-ジヘキシルアンズラ[2, 3-b:6, 7-b']ジチオフェン(JACS, Vol. 120, No. 4, 1998, p664-672)等のオリゴチオフェン化合物、ポリピロール(K. Murakoshi et al., J. Chem. Lett. 1997, p471)、Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4 (NALM社、WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(*p*-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(*p*-フェニレンビニル)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリリジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。正孔(ホール)輸送

材料にはNature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドパントレベルをコントロールするためにトリス (4-プロモエニル) アミウムヘキサクロアンチモネートのようなカチオンジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のポテンシャル制御 (空間電荷層の補償) を行うためにLi ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ),  $\text{NH}_4$  のような塩を添加しても構わない。

【0106】無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。p型無機化合物半導体のバンドギャップは色素吸収を妨げないため大きいことが好ましい。p型無機化合物半導体のバンドギャップは、2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素ホールを還元するためには、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。本発明の光電変換素子に使用する色素によって電荷移動層に使用するp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5eV以上5.5eV以下であることが好ましく、さらに4.7eV以上5.9eV以下であることが好ましい。本発明に好ましく使用されるp型無機化合物半導体は一種の酸を含む化合物半導体であり、一種の酸を含む化合物半導体としてはCuI,  $\text{CuSCN}$ ,  $\text{CuISe}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}_6\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ などが挙げられる。この中でもCuIおよび $\text{CuSCN}$ が好ましく、CuIが最も好ましい。酸を含む化合物以外に用いることができるp型無機化合物半導体としては、GaP,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等を挙げることができる。

【0107】(3) 電荷移動層の形成

【0108】電荷移動層の形成方法に関しては2通りの方法が考えられる。1つは増感色素を担持させた半導体微粒子含有層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に流液の電荷移動層を挟み込む方法である。もう1つは半導体微粒子含有層上に直接電荷移動層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0109】前者の場合の電荷移動層の挟み込む方法として、浸漬等による毛管現象を利用する帯圧プロセスと帯圧より低い圧力にして気相を液相に置換する真空プロセスが利用できる。

【0110】後者の場合、湿式の電荷移動層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏れ防止措置も施すことになる。またゲル電解質の場合には浸漬で塗布して塗合等の方法により固体化する方法もあり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもある。電解液のほか湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、半導体微粒子含有層や色素の付与と同様に、浸漬法、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、エクストルージョン法、スライドホッパー法、ワーヤーバー法、スピニング法、スプレー法、キャスト法、各種印刷法等が考えられる。

【0111】固体電解質や固体の正孔 (ホール) 輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷移動層を形成し、その後対極を付与することもできる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピニング法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。無機固体化合物の場合も、キャスト法、塗布法、スピニング法、浸漬法、電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

【0112】量産化を考えると、固体化できない電解液や湿式の正孔輸送材料の場合には、塗膜後速やかにエッジ部分を封止することで対応も可能であるが、固体化可能な正孔輸送材料の場合は湿式付与により正孔輸送層を膜形成した後、例えば光重合や熱ラジカル重合等の方法により固体化することがより好ましい。このように膜付与方式は液物性や工程条件により適宜選択すればよい。

【0113】感光層 (半導体層) と対極との密着が生じないよう、電荷移動層は、ある程度の厚さを持つが、厚すぎると光電変換効率上好ましくない。電荷移動層の厚さは、好ましくは0.05 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは0.1 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下である。なお、電荷輸送材料は、半導体微粒子から形成された多孔質の感光層中に存在することになる。

【0114】なお、電荷移動層中の水分としては10.000ppm以下が好ましく、さらに好ましくは2.000ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

【0115】(D) 対極

対極は、光電変換素子の正極として作用するものである。対極は前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属 (例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、ロジウム、イリジウム等)、炭素、または導電性金属錯化合物 (インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーパしたものと等) が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウムを対極層として好ましく使用することができる。対極の好ましい支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布または蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、3nm-10 $\mu\text{m}$ が好ましい。対極導電層が金属膜である場合は、その厚さは好ましくは5 $\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは5nm-3 $\mu\text{m}$ の範囲である。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては30 $\Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは20 $\Omega/\square$ 以下である。

【0116】導電性支持体と対極のいずれか一方または両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達する

ためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であれば良い。発光効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはガラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

【0117】対極は、電荷移動層上に直接導電材を塗布、メッキまたは蒸着 (PVD、CVD) するか、導電層を有する基板の導電層側に貼り付けられればよい。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質および製造方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

【0118】対極の形成については電荷移動層の付与で記したように、電荷移動層の上に付与する場合と先に半導体微粒子含有層上に付与する場合の2通りある。いずれの場合も、対極材の種類や電荷移動層の種類により、遮光、電荷移動層または半導体微粒子含有層上に対極材を塗布、ラミネート、蒸着、貼り合わせなどの方法により形成可能である。例えば、対極を貼り合わせる場合は、上記の導電性材料を塗布、蒸着、CVD等の手法により導電層として設けられた基板を貼り合わせる事ができる。また、電荷移動層が固体の場合には、その上に直接、前述の導電性材料を塗布、メッキ、PVD、CVD等の手法で対極を形成することができる。

【0119】(B)その他の層  
電荷移動層に電子輸送材料や正孔輸送材料を用いる場合、対極と導電性支持体の短絡を防止するため、予め導電性支持体と感光層の間に絶縁性半導体の保護層を下塗り層として塗設しておくことが好ましい。下塗り層として好ましいのは $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ であり、さらに好ましくは $\text{TiO}_2$ である。下塗り層はElectrochim. Acta 40, 649-652(1995)に記載されているスレーバロリソシ法により塗設することができる。下塗り層の好ましい膜厚は5~1000nm以下であり、10~500nmがさらに好ましい。

【0120】また、電極として作用する導電性支持体および対極の一方または両方に、保護層、反射防止層等の機能性を設けても良い。このような機能性層を多層に形成する場合、同時多層塗布法や逐次塗布法を利用できるが、生産性の観点からは同時多層塗布法が好ましい。同時多層塗布法では、生産性および塗膜の均一性を考えた場合、スライドホッパー法やエクストルージョン法が適している。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。上記構成の光電変換素子を、構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。

【0121】本発明の光センサーは、上述の構成の光電変換素子を2光子吸収色素の発光のセンサーとして用いるものである。発光を受光したときの光電変換素子の半導体電極と対極間に流れる電流を検出することにより、センシングが可能である。

【0122】

【実施例】以下、本発明を以下の実施例によって具体的に説明する。

#### 1. 二酸化チタン粒子含有塗布液の作製

オートクレーブ温度を230℃にした以外はバルベらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサイエティ 80巻3157頁記載の方法と同様の方法で二酸化チタン濃度11質量%の二酸化チタン分散液を得た。得られた二酸化チタン粒子の平均サイズは約10nmであった。この分散液に二酸化チタンに対し30質量%のポリエチレングリコール(分子量20,000、和光純薬)を添加し、混合して塗布液を得た。

【0123】2. 色素を吸着した二酸化チタン電極の作製

フッ素をドーパした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス(日本板硝子製、表面抵抗は約 $10\Omega/\square$ 、以下TDOと略す)の導電層側にこの塗布液をドクターレードで100 $\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、25℃で30分間乾燥した後、1cm角に切断し、電気伊(ヤマト科学製マッフル炉FP-32型)で450℃にて30分間焼成した。二酸化チタンの塗布量は15g/m<sup>2</sup>であり、膜厚は8 $\mu\text{m}$ であった。1cm角の $\text{TiO}_2$ 塗布ガラスを取り出し冷却した後、表1に示す色素の溶液(色素 $3 \times 10^{-4}$ mol/リットル、溶媒:2-プロパノール)に1枚ずつ12時間浸漬した。色素の染着したガラスをエタノールで洗浄し暗所に自然乾燥させた。色素の吸着した二酸化チタン電極を得た。色素の吸着量は、いずれも二酸化チタンの塗布面積1m<sup>2</sup>あたりおよそ $1.3 \times 10^{-3}$ molであった。

【0124】

【表1】

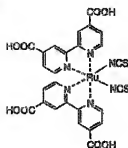
光センサー	光発増感色素
1	化合物8-1
2	化合物(25)
3	R1色素
4(比較例)	なし(S1素子)

【0125】

【化26】



Ru色素



## 【0126】3. 光センサーの作製

上述のようにして作製した色増感されたTiO<sub>2</sub>電極基板(1cm×1cm)をこれと同じ大きさの白金蒸着TiO<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>に15nmの厚みで白金を蒸着させたもの)と重ね合わせた(図1参照)。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液(ヨウ化テトラブチルアンモニウム0.65モル/リットル、ヨウ素0.05モル/リットルの

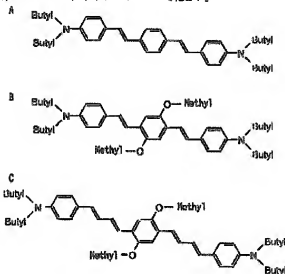
アセトリトル溶液)をしみこませてTiO<sub>2</sub>電極中に導入することにより、表1に示す本発明の光センサー(1および2)を得た。なお、比較センサーとして、増感色素に広い吸収波長域を有するRu色素を用いたセンサー(3)およびオプテル社のSi素光センサー(4)を用いた。

## 【0127】4. 2光子吸収色素からの発光の検出

表1に示した光センサーを用いて、下記に示す2光子吸収色素(A~C)からの蛍光の検出を行った。2光子吸収色素溶液は濃度水準1(1×10<sup>-4</sup>モル/リットル)、濃度水準2(2×10<sup>-4</sup>モル/リットル)、および濃度水準3(4×10<sup>-4</sup>モル/リットル)のそれぞれトルエン溶液を用いた。2光子吸収色素溶液は840nm(Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>レーザー、5ns、10Hz)の光で励起した。その結果を表2に示した(それぞれのセンサーでの濃度水準1の検出電流を100としたときの相対値を示す)。

## 【0128】

## 【化27】



## 【0129】

## 【表2】

センサー	1	2	3	4
2光子吸収色素A				
濃度水準1	100	100	100	100
濃度水準2	195	188	111	95
濃度水準3	403	365	98	100
2光子吸収色素B				
濃度水準1	100	100	100	100
濃度水準2	201	178	102	101
濃度水準3	420	350	108	110
2光子吸収色素C				
濃度水準1	100	100	100	100
濃度水準2	188	180	103	115
濃度水準3	395	355	88	103

【0130】

【発明の効果】本発明によって、励起光の影響を受けない、2光子吸収色素に由来する発光を定量的に感知するに有用な光センサーが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光センサーの基本的な構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 導電性ガラス

2 導電剤層

3  $\text{TiO}_2$ 層

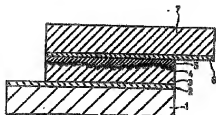
4 増感色素層

5 電荷移動層

6 白金対極層

7 ガラス

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G020 AA03 AA04 CA01 CC24 CC25

2G055 AB02 AB04 AB05 AB09 AB11

BA02 BA25 BB26

4H056 CA01 CA02 CC02 CC08 CB01

CB03 CB06 DB03 DB19 FA05

5F049 NA20 NB08 PA20 SS07 WA01

WA03

5F088 AA20 AB01 AB11 CB20 GA09

LA01 LA03